

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masakatsu MAEDA

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: EPOXY RESIN COMPOSITION FOR SEMICONDUCTOR SEALING AND SEMICONDUCTOR
DEVICE

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**:
Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-123879	April 28, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Masayasu Mori

Registration No. 47,301

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

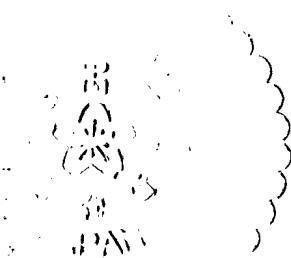
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月28日
Date of Application:

出願番号 特願2003-123879
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-123879]

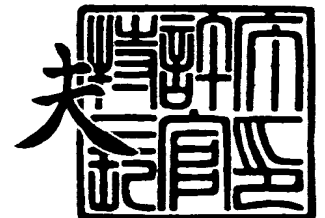
出願人 住友ベークライト株式会社
Applicant(s):



2004年 3月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3020703



【書類名】 特許願

【整理番号】 POE03402

【提出日】 平成15年 4月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08K 3/20
C08L 63/00
H01L 23/29

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友ベークライト
株式会社内

【氏名】 前田 将克

【特許出願人】

【識別番号】 000002141

【住所又は居所】 東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号

【氏名又は名称】 住友ベークライト株式会社

【代表者】 守谷 恒夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003539

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物及び半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂、(C) 無機充填材、(D) 硬化促進剤、(E) $1 \times 10^2 \Omega - \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^7 \Omega - \text{cm}$ 未満の半導体領域に電気比抵抗値を有する炭素前駆体を必須成分とするエポキシ樹脂組成物であって、全エポキシ樹脂組成物中に前記無機充填材(C)を65～92重量%、前記炭素前駆体(E)を0.1～5.0重量%含むことを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 前記炭素前駆体の水素／炭素の重量比が2／97～4／94、平均粒径が0.5～50 μm である請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2のいずれかに記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなることを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レーザーマーキング性を有する半導体封止用エポキシ樹脂組成物、及びこれを用いた半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、主にエポキシ樹脂組成物で封止された半導体装置は、その組成に着色剤として導電性を有するカーボンブラックを含んでいる。これは半導体素子を遮蔽するためと半導体装置に品名やロット番号等をマーキングする際、背景が黒だとより鮮明な印字が得られるからである。また最近では取り扱いが容易な、YAGレーザーマーキングを採用する電子部品メーカーが増加しているためである。YAGレーザーの波長を吸収するカーボンブラックは、半導体封止用エポキシ樹脂の必須組成成分となっている。YAGレーザーマーキングに関しては、「カーボン含有量が99.5重量%以上、水素含有量が0.3重量%以下であるカーボンブラック」が同目的に効果的であることが開示されており（例えば、特許文献1



参照。)、また、その他の種々の研究がなされている。

【0003】

しかし、最近の半導体装置のファインピッチ化に伴い、導電性着色剤であるカーボンブラック等が粗大粒子としてインナーリード間、ワイヤー間に存在する場合、配線のショート不良およびリーク不良といった電気特性不良を生じてしまう。またカーボンブラック等の粗大粒子が狭くなったワイヤー間に挟まることでワイヤーが応力を受け、これも電気特性不良の原因となる。カーボンブラック等の導電性の着色剤を用いずに、粗大粒子がなく、鮮明なYAGレーザーマーキングが可能なエポキシ樹脂組成物の開発が望まれている。また、電気特性不良対策として非導電性着色剤の使用が有効であることが報告されている。(例えば特許文献2参照。)。しかし、配線のショート及びリーク不良は回避できるものの、静電気による再凝集物がワイヤー間に挟まりワイヤー変形を生ずるという問題が発生する。電気比抵抗値が高くかつ粗大凝集物がないエポキシ樹脂組成物は未だ報告された例がなく、開発が強く望まれている。

【0004】

【特許文献1】

特開平2-127449号公報(第2～6頁)

【特許文献2】

特開2001-335677号公報(第2～9頁)

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、導電性であるカーボンブラック等の着色剤を用いずに優れたYAGレーザーマーキング性を得ることができるとともに、配線のショート、リーク不良等の電気不良やワイヤー変形等を生ずることのない半導体封止用エポキシ樹脂組成物、及びこれを用いた半導体装置を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

[1] (A) エポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂、(C) 無機充填材、(D) 硬化促進剤、(E) $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の半導

体領域に電気比抵抗値を有する炭素前駆体を必須成分とするエポキシ樹脂組成物であって、全エポキシ樹脂組成物中に前記無機充填材 (C) を 65～92 重量%、前記炭素前駆体 (E) を 0.1～5.0 重量% 含むことを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物、

[2] 前記炭素前駆体の水素／炭素の重量比が 2／97～4／94、平均粒径が 0.5～50 μm である第 [1] 項記載のエポキシ樹脂組成物、

[3] 第 [1] 又は [2] 項のいずれかに記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなることを特徴とする半導体装置、である。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明は、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、無機充填材、硬化促進剤、特定範囲の半導体領域に電気比抵抗値を有する炭素前駆体を必須成分とし、無機充填材と炭素前駆体とを特定量含むことにより、導電性であるカーボンプラック等の着色剤を用いずに優れた YAG レーザーマーキング性を得ることができるとともに、配線のショート、リーク不良等の電気不良やワイヤー変形等を生ずることのない半導体封止用エポキシ樹脂組成物が得られるものである。

以下、本発明について詳細に説明する。

【0007】

本発明に用いるエポキシ樹脂は、分子中にエポキシ基を有するものであれば特に限定しないが、例えば、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂等が挙げられ、これらは単独でも混合して用いてもよい。エポキシ樹脂組成物の硬化性のためには、エポキシ当量は 150～300 が望ましい。

【0008】

本発明に用いるフェノール樹脂は、分子中にフェノール性水酸基を有するものであれば特に限定しないが、例えば、フェノールノボラック樹脂、フェノールア

ラルキル樹脂、トリフェノールメタン型樹脂、テルペン変性フェノール樹脂等が挙げられ、これらは単独でも混合して用いてもよい。エポキシ樹脂組成物の硬化性のためには、水酸基当量は80～250が望ましい。

【0009】

本発明に用いる無機充填材としては、特に制限はなく、一般に封止材料に用いられているものを使用することができる。例えば、熔融破碎シリカ、熔融球状シリカ、結晶シリカ、アルミナ、チタンホワイト、水酸化アルミニウム、タルク、クレー、ガラス繊維等が挙げられる。これらの無機充填材の製法や粒度分布等については、特に限定するものではないが、成形時の金型の細部への充填性の点から、最大粒径は150 μm 以下のものが好ましい。

無機充填材の添加量としては、全エポキシ樹脂組成物中に65～92重量%が好ましく、下限値未満だと樹脂成分による印字の着色の影響が大きく、鮮明なYAGレーザーマーキング性を得るためには、樹脂成分の熱変色防止等の別の手段が必要となり、またエポキシ樹脂組成物の硬化物の吸湿率が高くなるため、耐半田クラック性や耐湿性等の特性が不十分となるので好ましくない。また、上限値を越えると、流動性が不十分となるので好ましくない。

【0010】

本発明に用いる硬化促進剤としては、エポキシ基とフェノール性水酸基の反応を促進するものであればよく、一般に封止材料に使用されているものを利用することができる。例えば、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、トリフェニルホスフィン、ベンジルジメチルアミン、2-メチルイミダゾール等が挙げられ、これらは単独でも混合して用いてもよい。

【0011】

本発明に用いる炭素前駆体は、芳香族ポリマーを原料としてつくられ、 $1 \times 10^2 \Omega - \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^7 \Omega - \text{cm}$ 未満の半導体領域に電気比抵抗値を有する炭素前駆体である必要があり、炭素前駆体の水素／炭素の重量比が、2／97～4／94、平均粒径が0.5～50 μm であるものが好ましく、これらは単独でも混合して用いても良い。水素／炭素の重量比が、下限値を下回ると電気比抵抗値が $1 \times 10^2 \Omega - \text{cm}$ 未満となりリーク電流の原因となり好ましくない。また

水素／炭素の重量比が上限値を超えると電気比抵抗値は $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ を超えて高くなり、絶縁領域へと近づくため、炭素前駆体粒子が静電気によって再凝集を起こしやすくなってしまい、封止成形の際にワイヤー変形等を生ずる恐れがあるので好ましくない。また、平均粒径が下限値を下回ると YAG レーザーマーキング性が低下し好ましくない。また平均粒径が上限値を越えると着色力が落ち外観を損ね好ましくない。

炭素前駆体の製造方法には特に制限はないが、レゾール、フェノール樹脂、アクリロニトリル等焼成して炭化するものであれば何でも用いることができる。焼成温度は 600°C 以上 650°C 以下で焼成をおこなうことで、目的とする電気比抵抗値を有する炭素前駆体を得ることができる。

炭素前駆体の添加量としては、全エポキシ樹脂組成物中に 0.1～5.0 重量%含まれることが必要であり、0.3～5.0 重量%含まれることが好ましい。下限値を下回ると硬化物の着色が不足し、硬化物自体の色が淡灰色になってしまうため、鮮明な印字との白黒のコントラストが得られないので好ましくない。また、上限値を越えると、半導体封止材エポキシ樹脂の流動性が低下するので好ましくない。

【0012】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、(A)～(E)成分の他、必要に応じてカップリング剤、難燃剤、離型剤、低応力剤、酸化防止剤等の各種添加剤を適宜配合してもよい。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、(A)～(E)成分、及びその他の添加剤等をミキサー等で均一に常温混合した後、加熱ロール又はニーダー、押出機等の混練機で熔融混練し、冷却後粉碎して得られる。

本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて、半導体等の電子部品を封止し、半導体装置を製造するには、トランスファーモールド、コンプレッションモールド、インジェクションモールド等の成形方法で硬化成形すればよい。

【0013】

【実施例】

以下、本発明を実施例で具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるも

のではない。配合割合は重量部とする。

実施例 1

ビフェニル型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）・製、YX4000H、融点105℃、エポキシ当量195 g/e q）	8.5重量部
フェノールノボラック樹脂（軟化点65℃、水酸基当量104 g/e q）	4.5重量部
球状溶融シリカ（平均粒径22 μm、最大粒径75 μm）	84.4重量部
炭素前駆体A（三井鉱山（株）・製、CB-3-600、水素／炭素重量比＝3／96、平均粒径3 μm、最大粒径20 μm、電気比抵抗値1×10 ⁶ Ω-c m）	1.0重量部
トリフェニルホスフィン	0.2重量部
三酸化アンチモン	1.0重量部
カルナバワックス	0.4重量部

をミキサーで常温混合し、80～100℃の加熱ロールで溶融混練し、冷却後粉碎し、エポキシ樹脂組成物を得た。得られたエポキシ樹脂組成物を、以下の方法で評価した。結果を表1に示す。

【0014】

評価方法

スパイラルフロー：EMMI-1-66に準じた金型を用いて、金型温度175℃、注入圧力6.9 MPa、保圧時間120秒で測定した。単位はcm。スパイラルフロー判定の基準は、100 cm未満を不合格、100 cm以上を合格とした。

YAGレーザーマーキング性：低圧トランスファー成形機を用いて、金型温度175℃、注入圧力6.9 MPa、保圧時間120秒で80 p Q F P（2.7 mm厚）を成形し、更に175℃、8時間でポストキュアした。次に、日本電気（株）・製のマスクタイプのYAGレーザー捺印機（印加電圧2.4 kV、パルス幅120 μsの条件）でマーキングし、印字の視認性（YAGレーザーマーキング性）を評価した。

外観（硬化物の色）：低圧トランスファー成形機を用いて、金型温度175℃

、注入圧力 6.9 MPa、硬化時間 70 秒で 80 p QFP (14×20×2.0 mm厚) を成形し、12 個のパッケージを得た。外観 (硬化物の色) のチェックは目視にて観察を行った。

耐半田クラック性：低圧トランスファー成形機を用いて、金型温度 175℃、注入圧力 6.9 MPa、保圧時間 120 秒で 80 p QFP (2.7 mm厚) 22 個を成形し、更に 175℃、8 時間でポストキュアした。次に、150℃で 20 時間乾燥させた後、恒温恒湿槽 (85℃、相対湿度 60%) に 168 時間加湿処理後、J E D E C 条件のピーク温度 235℃で IR リフロー処理し、外部クラックの有無を光学顕微鏡にて観察した。不良品の個数が n 個であるとき、 $n/22$ と表示した。また吸湿前後の重量変化から吸湿率を算出した。単位は重量%。

高温リーク特性：低圧トランスファー成形機を用いて、金型温度 175℃、注入圧力 7.8 MPa、保圧時間 90 秒で 60 μ m ピッチのテスト用チップに径 30 μ m の金線を施した 144 p TQFP を 100 個封止成形した。次に、ADV AN T E S T 製の微少電流計 8240 A を用いてリーク電流を測定した。判断基準は 175℃においてリーク電流がそのメジアン値より 2 オーダー高くなった場合を不良とした。不良品の個数が n 個であるとき、 $n/100$ と表示した。

凝集物評価：低圧トランスファー成形機を用いて、金型温度 175℃、注入圧力 6.9 MPa、保圧時間 120 秒で 100 mm ϕ の円板を成形した。この表面を研磨し研磨面を蛍光顕微鏡 (オリンパス (株) 製・BX51M-53MF) にて観察した。80 μ m 以上の凝集物個数を測定した。

ワイヤー変形評価：低圧トランスファー成形機を用いて、金型温度 175℃、注入圧力 7.8 MPa、保圧時間 90 秒で 60 μ m ピッチのテスト用チップに長さ 3 mm、径 25 μ m の金線を施した 144 p TQFP を封止成形した。次に、ソフテックス (株) 製の軟 X 線装置 P R O - T E S T - 100 を用いてワイヤー流れを測定した。判断基準は最大ワイヤー流れが 3% 以上になった場合を不良とした。

【0015】

実施例 2～7、比較例 1～5

実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を製造し、実施例 1 と同様にして評

価した。結果を表1、表2に示す。

実施例で用いた炭素前駆体Bは以下の特性である。

炭素前駆体B（水素／炭素比＝2／97、平均粒径10 μ m、最大粒径30 μ m、電気比抵抗値 $1 \times 10^4 \Omega - \text{cm}$ ）

炭素前駆体C（水素／炭素比＝3／96、平均粒径45 μ m、最大粒径60 μ m、電気比抵抗値 $1 \times 10^6 \Omega - \text{cm}$ ）

炭素前駆体D（水素／炭素比＝3／96、平均粒径1 μ m、最大粒径10 μ m、電気比抵抗値 $1 \times 10^6 \Omega - \text{cm}$ ）

比較例で用いた炭素前駆体E、カーボンブラックAは、以下の特性である。

炭素前駆体E（水素／炭素比＝5／93、平均粒径55 μ m、最大粒径70 μ m、電気比抵抗値 $1 \times 10^{10} \Omega - \text{cm}$ ）

カーボンブラックA（水素／炭素比＝1.5／98、アグリゲートサイズ300 nm、アグロメレートサイズ100 μ m、電気比抵抗値 $4 \times 10^{-1} \Omega - \text{cm}$ ）

【0016】

【表 1】

表 1

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
ビフェニル型エポキシ樹脂	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
フェノールノボラック樹脂	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
球状溶融シリカ	84.4	83.6	82.4	84.9	84.4	82.4	84.4
炭素前駆体 A	1.0	1.8	3.0	0.5			
炭素前駆体 B					1.0		
炭素前駆体 C						3.0	
炭素前駆体 D							1.0
カーボンブラック A							
トリフェニルホスフィン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
三酸化アンチモン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
カルナバワックス	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
スパイラルフロー (cm)	160(O)	153(O)	140(O)	155(O)	165(O)	170(O)	145(O)
YAGレーザマーキング性	○	○	○	○	○	○	○
外観 (硬化物の色)	○(黒)	○(黒)	○(黒)	○(黒)	○(黒)	○(黒)	○(黒)
半田クラック	0/22(O)	0/22(O)	0/22(O)	0/22(O)	0/22(O)	0/22(O)	0/22(O)
リーク不良	0/100(O)	0/100(O)	0/100(O)	0/100(O)	0/100(O)	0/100(O)	0/100(O)
炭素前駆体凝集物 (>80 μm)	0(O)	0(O)	0(O)	0(O)	0(O)	0(O)	0(O)
最大ワイヤー流れ量 (%)	1.0(O)	1.5(O)	2.5(O)	1.5(O)	0.8(O)	0.8(O)	2.3(O)
総合判定	合	合	合	合	合	合	合

【0017】

【表 2】

	比較例				
	1	2	3	4	5
ビフェニル型エポキシ樹脂	3.3	8.5	8.5	8.5	8.5
フェノールノボラック樹脂	1.8	4.5	4.5	4.5	4.5
球状溶融シリカ	93.0	78.4	85.3	84.4	84.9
炭素前駆体 A	1.0	7.0	0.1		
炭素前駆体 E				1.0	
カーボンブラック A					0.5
トリフェニルホスフィン	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
三酸化アンチモン	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0
カルナバワックス	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4
スパイラルフロー (cm)	81(X)	98(X)	150(O)	150(O)	155(O)
YAG レーザーマーキング性	○	○	×	○	○
外観 (硬化物の色)	○(黒)	○(黒)	×	×	○(黒)
半田クラック	0/22(O)	3/22(X)	18/22(X)	0/22(O)	0/22(O)
リーク不良	0/100(O)	0/100(O)	0/100(O)	0/100(O)	1/100(X)
炭素前駆体凝集物 (>80 μm)	0(O)	0(O)	0(O)	3(X)	0(O)
最大ワイヤー流れ量 (%)	10(X)	8.8(X)	1.5(O)	4.5(X)	1.0(O)
総合判定	否	否	否	否	否

【0018】

【発明の効果】

本発明に従うと、印字が白く、且つコントラストが鮮明な YAG レーザーマーキング性に優れたエポキシ樹脂組成物を得ることができる。従って電気、電子部品の封止用に用いた場合、YAG レーザーによる良好な印字が高速、かつ低電圧で得られるので、工程短縮に大きな効果がある。また着色剤としてカーボンブラ



ック等の導電性粒子を用いる必要がないため、最近の半導体装置のファインピッチ化に伴い、導電性粒子が配線間に詰まることによる配線のショート、リーク不良等の不良原因を回避することができる。さらに半導体領域の電気比抵抗値を有する炭素前駆体を使用することで、静電気による再凝集を防ぎ、ワイヤー間に挟まりワイヤー変形を生ずる危険性も回避できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 導電性であるカーボンブラック等の着色剤を用いず、優れたYAGレーザーマーキング性を得ることができるとともに、配線のショート、リーク不良等の電気不良やワイヤー変形等を生ずることのない半導体封止用エポキシ樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) エポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂、(C) 無機充填材、(D) 硬化促進剤、(E) $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の半導体領域に電気比抵抗値を有する炭素前駆体を必須成分とするエポキシ樹脂組成物であって、全エポキシ樹脂組成物中に前記無機充填材(C)を65～92重量%、前記炭素前駆体(E)を0.1～5.0重量%含むことを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

特願 2 0 0 3 - 1 2 3 8 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 1 4 1]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 1 2 月 1 1 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号
氏 名	住友ベークライト株式会社